

Bibliographic Information

Weldable thermoplastic compositions. (Sumitomo Naugatuck Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1983), 6 pp. CODEN: JKXXAF JP 58098354 A2 19830611 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 81-197462 19811207. CAN 100:35303 AN 1984:35303 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

| <u>Patent No.</u> | <u>Kind</u> | <u>Date</u> | <u>Application No.</u> | <u>Date</u> |
|-------------------|-------------|-------------|------------------------|-------------|
| JP 58098354 | A2 | 19830611 | JP 1981-197462 | 19811207 |
| JP 01057699 | B4 | 19891207 | | |

Priority Application

| | |
|----------------|----------|
| JP 1981-197462 | 19811207 |
|----------------|----------|

Abstract

Resin compns. having good melt fluidity, which form moldings with excellent impact and weathering resistance and high weld strength comprise 20-80 parts polycarbonate resins and 80-20 parts mixt. of 100-10% olefin polymer rubber grafted with styrene (I) and acrylonitrile (II) or another copolymerizable compd. and I or II, and 0-90% copolymer of the grafting monomers, and 0.5-20 parts plasticizers sufficiently compatible with vinyl polymers so that a 20- μ film cast from a soln. of 0.25 g plasticizer and 0.75 g (30:70) II-I copolymer [9003-54-7] in 10 mL acetone has transparency (Tas) $\geq 70\%$. Thus, 50 parts Panlite L 1250W [24936-68-3], 50 parts mixt. of 60% I- and II-grafted ethylene-ethylidenenorbornene-propylene rubber [32069-92-4] and 40% I-II copolymer, and 3 parts trimellitic acid esters (Tas 88.0%) were blended and injection molded into test plates which had weld strength (at -30°) 85 kg-cm, notched Izod impact strength 78 kg-cm/cm, and melt flow (at 230°, 60 kg/cm²) 0.45 cm³/min, compared with 15 kg-cm, 43 kg-cm/cm, and 0.30 cm³/min, resp., for moldings of the same polymer compn. with 2 parts epoxybutyl stearate (Tas 52.5%) as the plasticizer.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—98354

⑮ Int. Cl.³
C 08 L 51/06
69/00

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7167—4 J
6505—4 J

⑯ 公開 昭和58年(1983)6月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 熱可塑性樹脂組成物

⑰ 特 願 昭56—197462

⑱ 出 願 昭56(1981)12月7日

⑲ 発 明 者 阪野元
枚方市岡山手町11丁目88番地60
6号

⑳ 発 明 者 伊藤明敏

名張市つつじが丘南4番丁37

㉑ 発 明 者 矢野元一

摂津市三島3—5—45

㉒ 発 明 者 本田康弘

豊中市小曾根5丁目8—30

㉓ 出 願 人 住友ノーガタック株式会社
大阪市北区中之島3丁目2番4
号

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- 1) ポリカーゴネート樹脂 (A-1) 20～80重量%と、エチレン-プロピレン系ゴム質共重合体と芳香族ビニル化合物、シアニ化ビニル化合物および他の重合性単量体化合物のうち少なくとも二群より選ばれるものの一種以上の化合物からなるグラフト重合体 (A-2-1) 100～10重量%と芳香族ビニル化合物、シアニ化ビニル化合物および他の重合性単量体化合物のうち少なくとも二群より選ばれるものの一種以上の化合物からなる共重合体 (A-2-2) 0～90重量%との混合物 (A-2) 80～20重量%からなる樹脂組成物 (A) 100重量部と、可塑剤 0.25%をアクリロニトリル-スチレン (重

量比 30 : 70) 共重合体 0.75%とともにアセトン 10 ml に溶解し作成した 20 μ フィルムの光線透過率が 70% 以上である可塑剤 (B) 0.5～20 重量部からなる事を特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

2) 可塑剤 (B) がジカルボン酸と一価あるいは二価アルコールのエステル系可塑剤、隣酸エステル系可塑剤およびエポキシ系可塑剤から選択された 1 種または 2 種以上の可塑剤である特許請求の範囲第 1 項記載の熱可塑性樹脂組成物。

3) ジカルボン酸がフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸、トリメリット酸、クエン酸、イタコン酸またはリシノール酸である特許請求の範囲第 2 項記載の熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐衝撃性、耐候性、加工性に優れるとともにウェルド強度に優れる新規な熱可塑性樹脂組成物に関する。

ポリカーボネート樹脂（以下PCと記す。）は優れた耐衝撃性および耐熱性を有するエンジニアリングプラスチックとして広く知られている。また、PCの価格低減ならびに成形性と衝撃強度の厚み依存性を改良したPCとABS樹脂（アクリロニトリル-ジエン系ゴム-スチレン重合体）との混合物（特公昭38-15225）、耐候性ならびに耐汚染性を改良したPCとAES樹脂（アクリロニトリル-エチレン-プロピレン系ゴム-スチレン重合体）との混合物（特開昭48-48547）等も広く知られている。

しかしながら、PC-AES樹脂組成物は、成形品表面にフローマークや層剥離が発生しやすく、かつ、成形方法として最も一般的な射出成形においては、成形品の形状および大きさによって、ゲート数および樹脂の流動状態を変え

る必要があるために、必ず異方向に流れる樹脂が交差する箇所、いわゆる「ウェルド部」が生じるが、従来の組成物ではウェルド部の強度、「ウェルド強度」が十分ではなく実用的な成形性といった面からは不十分であり、実的に優れた材料とは言い難いのが現状である。

本発明者等は、このようなポリカーボネート樹脂とAES樹脂とからなる樹脂組成物のウェルド強度の向上について鋭意研究した結果、ポリカーボネート樹脂とAES樹脂からなる組成物に特定の可塑剤を添加することにより、耐衝撃性、耐候性、耐熱性および加工性はもちろんのこと、ウェルド強度に優れる組成物が得られることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、ポリカーボネート樹脂（A-1）20～80重量％と、AES樹脂（A-2）80～20重量％からなる樹脂組成物(A)100重量部と、可塑剤0.25％をアクリロニトリル-スチレン（重量比30：70）共重合体0.75％とともにアセトン10％に溶解

し作成した20μフィルムの光線透過率が70％以上である可塑剤(B)0.5～20重量部からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

以下に本発明の熱可塑性樹脂組成物について詳細に説明する。

ポリカーボネート樹脂（A-1）としては、芳香族ポリカーボネート、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族-芳香族ポリカーボネート等々を挙げることができる。一般には、2,2-ビス（4-オキシフェニル）アルカン系、ビス（4-オキシフェニル）エーテル系、ビス（4-オキシフェニル）スルホン、スルフィドまたはスルホキサイド系などのビスフェノール類からなる重合体、もしくは共重合体であり、目的に応じてハロゲンで置換されたビスフェノール類を用いた重合体である。

グラフト重合体（A-2-1）を構成するエチレン-プロピレン系ゴム質共重合体とは、エチレンとプロピレンからなる二元共重合体（E

PR）、エチレン、プロピレンおよび非共役ジエンからなる三元共重合体（EPDM）などであり、一種または二種以上用いられる。

三元共重合体（EPDM）における非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、1,4-シクロヘプタジエン、1,5-シクロオクタジエン等が挙げられる。

二元共重合体（EPR）および三元共重合体（EPDM）におけるエチレンとプロピレンのモル比は5：1から1：3の範囲であることが好ましい。

また、三元共重合体（EPDM）においては非共役ジエンの割合がヨウ素価に換算して2～50の範囲のものが好ましい。

グラフト重合体（A-2-1）および共重合体（A-2-2）を構成する芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロルスチレン、ビニルトルエンなどが挙げられ、特にスチレンが好ましく用いられる。

シアニ化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどが挙げられ、特にアクリロニトリルが好ましく用いられる。さらに、他の重合性単量体化合物としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンジル、ヘキシルなどのアクリル酸エステル化合物およびメタアクリル酸エステル化合物が挙げられ、特にメタアクリル酸メチルが好ましく用いられる。

上述の芳香族ビニル化合物、シアニ化ビニル化合物ならびに他の重合性単量体化合物のうち少なくとも二群より選ばれたものの一種以上の化合物が用いられる。

これら化合物とゴム質共重合体との重量比はその目的に応じて適当な範囲を選ぶことができる。通常化合物95～40重量%に対しゴム質共重合体5～60重量%、好ましくは化合物95～75重量%に対しゴム質共重合体5～25重量%が用いられる。

ゴム質共重合体の存在下、化合物を重合して

ととともにアセトン10%に溶解させ自然乾燥させて、厚み20μのフィルムにした際の光線透過率が70%以上である可塑剤である。

光線透過率が70%未満の可塑剤では本発明の目的が達せられない。さらに最終組成物の表面に可塑剤がブリードして好ましくない。

なお、上述のアクリロニトリル-スチレン共重合体とは、アクリロニトリル3.0重量部とスチレン7.0重量部よりなる共重合体を意味する。

可塑剤(B)の種類についてさらに説明すると、フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸、トリメリット酸、クエン酸、イタコン酸、リシノール酸のようなジカルボン酸と一価のアルコールあるいはエチレングリコール、プロピレングリコール等の二価のアルコールとのエステル系可塑剤、分子中にエポキシ基を有するエポキシ系可塑剤、磷酸ジフェニルオクテル、磷酸トリオクテルなどの磷酸エステル系可塑剤などである。

なお、エステル系可塑剤においては揮発性の

グラフト重合体(A-2-1)を造る方法としては、公知の方法がすべて利用できる。たとえば、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法、溶液重合法などである。

混合物(A-2)はグラフト重合体(A-2-1)100～10重量%および共重合体(A-2-2)0～90重量%よりなる。共重合体(A-2-2)が90重量%を超える、すなわち、グラフト重合体(A-2-1)が10重量%未満では十分な耐衝撃性が得られない。

樹脂組成物(A)は、上述のポリカーボネート(A-1)20～80重量%および混合物(A-2)80～20重量%よりなる。ポリカーボネート(A-1)が20重量%未満では耐熱性の低下が著しく好ましくない。また、80重量%を超えると加工性が低下し、ウエルド強度も改善されない。好ましくはポリカーボネート(A-1)30～70重量%である。

本発明で用いられる可塑剤は、可塑剤0.25%をアクリロニトリル-スチレン共重合体0.75

面よりエステル構造単位が1個のモノマー型よりも数個以上連なったポリマー型が好ましい。

これら可塑剤は一種または二種以上用いることができる。

可塑剤(B)はポリカーボネート(A-1)、グラフト重合体(A-2-1)および共重合体(A-2-2)からなる組成物(A)100重量部に対し0.5～20重量部用いられる。0.5重量部未満ではウエルド強度が改善されず、また、成形性も向上しない。一方、20重量部を超える量では耐熱性が著しく低下し好ましくない。

可塑剤の添加は、公知の装置で行うことができ、添加混合に際して公知の安定剤、帯電防止剤、滑剤、染料料などの添加剤を適宜配合してもよい。

以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものでない。

実施例および比較例

ポリカーボネート樹脂、グラフト重合体および共重合体を表-1および2に示す割合にて各種可塑剤とパンバリーミキサーで混練し、組成物(組成物No.1~22)を得た。

得られた組成物より各種試験片を作成した。試験結果を表-3および4に示す。

用いられたポリカーボネート樹脂、グラフト重合体および共重合体の組成および製造法は以下のとおり。

(A-1) ポリカーボネート樹脂

帝人化成社製・パンライト L-1250W

(A-2-1) グラフト重合体

EPDM (ヨウ素価^値8.5、ムーニー粘度61、プロピレン含有率43重量%、非共役ジエン成分としてエチリデンノルボルネンを含む。)300重量部をn-ヘキサン2000重量部および二塩化エチレン1500重量部に溶解し、スチレン

700重量部、アクリロニトリル300重量部および過酸化ベンゾイル10重量部を仕込んだ後、67℃で10時間窒素雰囲気600 r.p.m.の撹拌下で重合した。重合液を大過剰のメタノールと接触させ、析出した沈殿物を分離・乾燥後、重合体(ゴム含量28.2%)を得た。

(A-2-2) 共重合体

共重合体①

スチレン70重量部およびアクリロニトリル30重量部を混合した溶液100重量部にt-ブチルメチルエーテル0.1重量部を加え、90℃で3時間塊状で予備重合し、その後、水210重量部、メチルセルロース1.0重量部、過酸化ベンゾイル0.3重量部を加え水分散系で30℃から90℃へ温度を上昇させ、10時間重合させた。脱水後共重合体(固有粘度0.50)を得た。

共重合体②

市販のスチレン-アクリロニトリル共重合体(固有粘度0.63)、ダイセル化学社製・セビアンNJ D、

表-1

| 組成物 | 実施例 | | | | | | | | | | | 比較例 |
|-------------------------|-----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | |
| (A) 組成物 | 60 | 50 | 100 | 50 | 50 | 50 | 90 | 13 | 50 | 50 | 50 | |
| (A-1) ポリカーボネート樹脂 (重量部) | | | | | | | | | | | | |
| (A-2) 混合体 (重量部) | 40 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 10 | 87 | 50 | 50 | 50 | |
| (A-2-1) グラフト重合体 (重量部) | 75 | 50 | 60 | 60 | 60 | 60 | 50 | 80 | 4 | 60 | 60 | |
| (A-2-2) 共重合体① (重量部) | 25 | - | - | - | 40 | 40 | 50 | 20 | 96 | 40 | 40 | |
| (A-2-2) 共重合体② (重量部) | - | 50 | 40 | 40 | - | - | - | - | - | - | - | |
| (B) 可塑剤 (重量部) | | | | | | | | | | | | |
| ジブチルアセレート (80.5) | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| ジ-2-エチルヘキシルアセレート (80.7) | - | 3 | - | - | - | - | 3 | - | - | - | - | |
| ジブチルセバケート (85.5) | - | - | 5 | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| クエン酸トリエステル (86.0) | - | - | - | 4 | - | - | - | - | - | - | - | |
| トリメリット酸エステル (88.0) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| エポキシブチルアセレート (52.5) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 02 |

表-2

| 組成物 | 実施例 | | | | | | | | | | | 比較例 | | | | |
|------------------------|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|--|--|--|--|
| | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | | | | | |
| (A)組成物 (重合物部) | 100 | | | | | | | | | | | 100 | | | | |
| (A-1)ポリカーボネート樹脂 (重合物部) | 60 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 90 | 13 | 50 | 50 | 50 | | | | | |
| (A-2)重合物 (重合物部) | 40 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 10 | 87 | 50 | 50 | 50 | | | | | |
| (A-2-1)グラフト重合体 (重合物部) | 75 | 50 | 60 | 60 | 60 | 60 | 50 | 80 | 4 | 60 | 60 | | | | | |
| (A-2-2)共重合体 (重合物部) | 25 | - | - | - | - | - | 40 | 50 | - | 96 | 40 | | | | | |
| 共重合体 (重合物部) | - | 50 | 40 | 40 | - | - | - | 20 | - | - | - | | | | | |
| (B)可塑剤 (重合物部) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| メチルメタクリレート (81.0) 容 | 3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | | | |
| メチルメタクリレート (82.0) 容 | - | 3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | | | |
| PN-250 容 | - | - | 4 | - | - | - | 3 | - | 3 | - | 0.3 | | | | | |
| トリクレシロキシナイト (85.0) 容 | - | - | - | 2 | - | - | - | 4 | - | 25 | - | | | | | |
| O-130P 容 | - | - | - | - | 1 | - | - | - | - | - | - | | | | | |
| ドラベックス32 容 | - | - | - | - | - | 2 | - | - | - | - | - | | | | | |

* 光透過率

* アデカア-ガス社製 (ポリエチレン系)

* アデカア-ガス社製 (エポキシ大豆油)

* アデカア-ガス社製 (エポキシ系)

表-3

| 物性 | 実施例 | | | | | | | | | | | 比較例 | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|-----|--|--|--|--|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | | | | | |
| 〇ウェルト強度 (kg/cm ²) | 75 | 85 | 80 | 70 | 85 | 15 | 15 | 25 | <10 | 10 | 35 | | | | | |
| 〇ノッチ付アイゾット衝撃強度 (20℃, 1/8) (kg/cm ²) | 68 | 71 | 75 | 65 | 78 | 43 | 48 | 30 | 20 | 52 | 52 | | | | | |
| 〇曲げ弾性率 (×10 ⁴ kg/cm ²) | 21 | 22 | 21 | 21 | 21 | 20 | 23 | 16 | 25 | 17 | 23 | | | | | |
| 〇加熱変形温度 (℃) | 101.0 | 103.2 | 100.2 | 101.0 | 104.0 | 101.0 | 115.0 | 88 | 105.0 | 81.0 | 107.0 | | | | | |
| 〇加工性 (cc/min) | 0.41 | 0.46 | 0.54 | 0.50 | 0.45 | 0.30 | 0.22 | 0.43 | 0.52 | 0.84 | 0.18 | | | | | |

表-4

| 物性 | 実施例 | | | | | | | | | | | 比較例 | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|-----|--|--|--|--|
| | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | | | | | |
| 〇ウェルト強度 (kg/cm ²) | 70 | 90 | 85 | 75 | 70 | <10 | 15 | 30 | <10 | 15 | 35 | | | | | |
| 〇ノッチ付アイゾット衝撃強度 (20℃, 1/8) (kg/cm ²) | 63 | 68 | 70 | 72 | 69 | 50 | 52 | 51 | 28 | 38 | 51 | | | | | |
| 〇曲げ弾性率 (×10 ⁴ kg/cm ²) | 2.0 | 2.1 | 2.0 | 2.1 | 2.1 | 2.2 | 2.4 | 1.6 | 2.5 | 1.6 | 2.3 | | | | | |
| 〇加熱変形温度 (℃) | 100.5 | 101.0 | 100.3 | 102.0 | 103.0 | 103.0 | 116.2 | 85.2 | 108.3 | 82.0 | 106.5 | | | | | |
| 〇加工性 (cc/min) | 0.41 | 0.52 | 0.50 | 0.63 | 0.40 | 0.45 | 0.23 | 0.41 | 0.50 | 0.86 | 0.13 | | | | | |

*

〔光透過率の測定方法〕

アクリロニトリル30部、メタレン70部に
ブーテンメルカプタン0.4部、ラウロイル
パーオキサイド0.05部を加え、重合系をよく
攪拌したのち70℃で3.5時間現状重合し
た。次いで懸濁安定剤としてポリビニルアル
コール0.14部、メチルセルローズ0.05部を溶
解した水200部に前記のプレポリマー（全モ
ノマー重合率26.7%）101.1部を懸濁し、
ラジカル重合開始剤として、ラウロイルパー
オキサイド0.5部、水相へ溶出するアクリロニ
トリルの補充分4部、水相重合防止剤として酸性
亜硫酸ソーダ0.1部を加えて70℃で3時間重
合した。懸濁重合によって得られた粒状重合体
は、未反応モノマーを脱離するため、150℃
のスチームにより3時間ストリッピングを行っ
た。粒状重合体を分離し、洗浄後乾燥して共重
合体を得た。

上記の方法で得られたアクリロニトリル-ス
チレン共重合体0.75%と各種可塑剤0.25%

とを(合計1g)、10mlのアセトンに溶解させ、自然乾燥させて厚み20μのフィルムにし、日本精密光学製ヘイズメータSEP-H-2により、光透過率をもとめた。

※※※※※

〔ウェルト強度の測定法〕

ゲート間隔100mmの2つのゲート^トを(各2.5×2.0mm)より溶融樹脂(260℃)を射出し、厚さ3mm縦横各150mmの試験片を作成する。試験片を治具(高さ80mm、内径120mm、外径126mm)の上に乗せる。

−30℃に調整された低温室で1kgの鋼球を試験片中心部に落下させ、試験片が破壊しない最大エネルギー値(kg・cm)を求める。

特許出願人

住友ノーガタック株式会社